

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

#5
JC714 U.S. PRO
10/050928
01/22/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月22日

出願番号

Application Number:

特願2001-012803

出願人

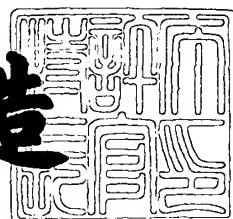
Applicant(s):

株式会社クラレ

2001年11月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3104786

【書類名】 特許願
【整理番号】 R4713
【提出日】 平成13年 1月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B29C 47/80
C08J 3/12

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
【氏名】 河合 宏

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
【氏名】 日笠 正雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
【氏名】 川原 孝春

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
【氏名】 坪井 俊雄

【特許出願人】

【識別番号】 000001085
【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代理人】

【識別番号】 100095555

【弁理士】

【氏名又は名称】 池内 寛幸
【電話番号】 06-6361-9334

【選任した代理人】

【識別番号】 100076576
【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 公博

【選任した代理人】

【識別番号】 100107641

【弁理士】

【氏名又は名称】 鎌田 耕一

【選任した代理人】

【識別番号】 100110397

【弁理士】

【氏名又は名称】 扇丘 圭司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9911999

【ブルーフの要否】 要

・ 【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 押出機に含水率が0.5重量%以上のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂を導入し、前記押出機内で、含水かつ溶融状態のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂に対し、樹脂の水溶液または樹脂の水分散液を配合して溶融混練することを特徴とするエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】 樹脂の水溶液が、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、デンプンおよびその誘導体、セルロース誘導体、ポリアクリル酸およびその塩、ポリビニルピロリドン、ポリオキシエチレングリコールならびにポリオキシプロピレングリコールから選ばれる少なくとも1種を含む水溶液である請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】 樹脂の水分散液が、ポリ酢酸ビニル系エマルジョン、ポリアクリル酸エステル系エマルジョン、ポリウレタン系エマルジョン、エチレンービニルアルコール共重合体エマルジョンおよびラテックスから選ばれる少なくとも1種の水分散液である請求項1に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】 樹脂の水溶液または樹脂の水分散液の固体分濃度が0.5～70重量%である請求項1～3のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】 エチレンービニルアルコール共重合体樹脂100重量部に対する前記樹脂の配合量が、0.1～200重量部である請求項1～4のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】 エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含有量が3～70モル%で、ケン化度が80～100モル%である請求項1～5のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】 押出機に導入するエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の

・含水率が0.5～70重量%である請求項1～6のいずれかに記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 押出機から吐出した直後の樹脂組成物の含水率が5～40重量%である請求項1～7のいずれかに記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項9】 押出機に水を供給するか、押出機から水を除去するか、押出機への水の供給と押出機からの水の除去とを組み合わせることによって、押出機内で含水かつ溶融状態にあるエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂の含水率を調整する、請求項1～8のいずれかに記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項10】 押出機内の樹脂の溶融温度が70～170℃である請求項1～9のいずれかに記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項11】 押出機内で含水かつ溶融状態のエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂に対し、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種の添加剤を配合して溶融混練する請求項1～10のいずれかに記載のエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の方法によって得られたエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂組成物を押出機から吐出し、ペレット状に切断した後、含水率が1重量%以下になるまで乾燥するエチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン－ビニルアルコール共重合体（以下、「EVOH」と略称する）樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

EVOHは、ガスバリアー性、耐油性、保香性、透明性などに優れている。この特性を利用して、EVOHは、フィルム、シート、ボトルなどに成形され、食品包装用途などで利用されている。

【0003】

従来から、各種樹脂を配合して、EVOHの柔軟性、耐衝撃性、成形性などを改善することが行われている。例えば、特開平5-9334号公報では、EVOHにデンプン系高分子が添加されている。同公報には、含水率が20~60重量%の含水EVOHペレットと生デンプン（含水率12重量%のコーンスター）をヘンシェルミキサーに投入して混合し、次いでベント付き二軸押出機に供給して120℃で混練し、ストランド状に溶融押出してからペレット化する方法が記載されている。しかし、ヘンシェルミキサーで混合してから二軸押出機で溶融押し出したのではデンプン系高分子がEVOHに十分均一に分散せず、成形品にデンプンの凝集物が観察されることとなり、良好な成形体が得られない。

【0004】

特開平5-93092号公報には、デンプンとEVOHとからなる樹脂組成物の製造方法として、デンプンおよびグリセリンを混合した混合物を二軸押出機に供給して170℃で溶融し、単軸押出機で210℃で加熱溶融したEVOHを上記二軸押出機のサイド供給口から供給し、二軸押出機内で両者を溶融混練する方法が記載されている。しかし、それぞれの押出機内の温度が170℃、210℃と高く、押出機内でEVOHが熱劣化するため、樹脂組成物が着色しやすい。また、温度が高いと分解ガスによる発泡も生じやすくなるため、外観の良好なペレットが得られにくい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、EVOHへの各種樹脂の配合方法を改善し、EVOHの熱劣化を抑制しながらさらに良好な樹脂の分散性を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明のEVOH樹脂組成物の製造方法は、押

出機に含水率が0.5重量%以上のEVOHを導入し、前記押出機内で、含水かつ溶融状態のEVOHに対し、樹脂の水溶液または樹脂の水分散液を配合して溶融混練することを特徴とする。

【0007】

本発明によれば、含水状態で溶融するためにEVOHを低温で溶融できる。このため、EVOHの熱劣化を抑制できる。また、配合する樹脂の熱劣化や分解を抑制できる。さらに、含水状態で溶融しているEVOHに水溶液または水分散液として樹脂を配合すると、粉体として配合した場合よりも、樹脂をより均一に分散させることができる。特に、ポリビニルアルコール（以下、「PVA」と略称する）など水溶性を有する樹脂は、水に溶解させて水溶液として添加することにより、分散性および成形性が向上し、外観の良好な成形体が得られる。粉体として配合する場合よりも、配合量の連続制御が容易になるという利点も得られる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

樹脂の水溶液または樹脂の水分散液の固形分濃度は0.5～70重量%が好適である。固形分濃度が低すぎると配合効率が低下し、逆に高すぎると、液の流動性が低下して十分な分散性が得られないことがある。かかる観点から、上記固形分濃度は、1.0～65重量%、特に5.0～60重量%がさらに好ましい。

【0009】

EVOH 100重量部に対する樹脂の配合量は、0.1～200重量部が好適である。配合量を0.1重量部未満とするとブレンドによる各種の効果が十分に得られず、逆に20重量部よりも多くするとEVOHのガスバリア性が十分に得られなくなる場合がある。かかる観点から、上記配合量は、1.0～150重量部、特に5.0～100重量部がさらに好ましい。

【0010】

樹脂水溶液として配合する樹脂としては、水に可溶であれば特に限定されないが、例えば、PVA、EVOH、デンプンおよびその誘導体、セルロース誘導体、ポリアクリル酸およびその塩、ポリビニルピロリドン、ポリオキシエチレン

リコールならびにポリオキシプロピレングリコールから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。PVAやデンプンなどの水溶性高分子化合物をEVOHにブレンドすることにより、水中での易崩壊性や微生物による生分解性をEVOHに付与できる。

【0011】

PVAは、ポリ酢酸ビニルのケン化物であり、ケン化度80モル%以上のものが好ましい。PVAは、融点と熱分解温度とが近接している。このため、PVAをその融点(230℃)以上でEVOHと溶融混練すると、PVAが熱分解して発泡しやすい。また、乾燥状態のEVOHとPVAとを押出機内でブレンドしただけでは、PVAが凝集しやすく、外観が不良となる。この場合は、凝集したPVAとEVOHとの界面が脆くなるため、移送中やペレットの乾燥工程で微粉が生じやすくなる。しかし、含水かつ溶融状態のEVOHとPVA水溶液とを例えば170℃以下の低温で溶融混練すると、PVAの熱分解またはゲル化を抑制しながらその分散性を改善できるため、良好な成形体を得ることができる。

【0012】

デンプンは、200℃付近で熱劣化により分解する傾向を示す。このため、通常のEVOHの溶融成形温度では熱分解を起こして発泡する。しかし、含水かつ溶融状態のEVOHとデンプン水溶液とを例えば170℃以下の低温で溶融混練すると、デンプンの熱分解を抑制しながらその分散性を改善できるため、良好な成形体を得ることができる。

【0013】

EVOHも、エチレン含有量20モル%以下でケン化度80モル%以上であれば水溶性を有する。この水溶性EVOHも200℃以上で溶融混練すると、熱劣化を受けやすい。また、分散性も不良となるため、成形体の透明性が低くなる。しかし、上記と同様、含水かつ溶融状態のEVOHと溶融混練することにより、水溶性EVOHの熱分解またはゲル化を抑制しながら良好な成形体を得ることができる。

【0014】

同じく水溶性高分子化合物であるポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ

- ・ プロピレングリコールなどはEVOHの可塑剤として使用できる。

【0015】

樹脂水分散液として配合する樹脂としては、水に分散可能あれば特に限定されない。水分散液は、懸濁状態のもの（サスペンジョン）であってもよく、乳濁状態（エマルジョン）であってもよい。また、樹脂以外に分散安定剤などを添加しても構わない。分散安定性の観点からは、エマルジョンを配合することが好ましい。分散状態が安定であることによって、押出機への投入口の閉塞が防止できるし、定量的に配合することも容易となるからである。樹脂エマルジョンとしては、例えば、ポリ酢酸ビニル系エマルジョン、ポリアクリル酸エステル系エマルジョン、ポリウレタン系エマルジョン、EVOHエマルジョンおよびラテックスから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0016】

酢酸ビニル系エマルジョンとは、酢酸ビニルの単独重合体および酢酸ビニルを主成分とする共重合体から選ばれる少なくとも一方を含むエマルジョンである。共重合体としては、アクリル酸エステル、マレイン酸、フマル酸エステル、脂肪酸ビニルエステル、エチレンなどとの共重合体が挙げられる。エチレンとの共重合体は、エチレン含有量10～30重量%が好適であり、さらに第3モノマーとしてスチレン、アクリル酸などを含有する3元共重合体としてもよい。

【0017】

ポリアクリル酸エステル系エマルジョンとは、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの単独重合体およびこれらエステルを主成分とする共重合体から選ばれる少なくとも一方を含むエマルジョンである。共重合体としては、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、アクリロアミド、アクリル酸などとの共重合体が挙げられる。

【0018】

ポリウレタン系エマルジョンとは、ポリマー中にウレタン結合を有する、一連の高分子量のポリウレタン樹脂のエマルジョンである。

【0019】

EVOHエマルジョンとは、EVOHを主成分とするエマルジョンである。

【0020】

ラテックスとは、ゴム粒子が水中に分散したエマルジョンであり、天然ラテックス、I R（シスー1, 4-ポリイソブレン）ラテックス、S B R（スチレン-ブタジエンゴム）ラテックス、N B R（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）ラテックス、C R（クロロブレンゴム）ラテックス、V P ラテックス（ビニルピリジンモノマーを共重合したS B R系ラテックス）、M B R（メチルアクリレート-ブタジエン共重合体）ラテックス、S B（スチレン-ブタジエン共重合体）ラテックスなどが挙げられる。

【0021】

樹脂水溶液または樹脂分散液には可塑剤を配合してもよい。可塑剤とは、比較的難揮発性の化合物であり、高分子物質に添加することで加工性または物理的性質を向上させるものである。ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなども可塑剤の一種であるが、その他の可塑剤としては、リン酸エステル類、フタル酸エステル類、脂肪族一塩基酸エステル類、脂肪族二塩基酸エステル類、グリコール類、グリセリン類などが挙げられる。

【0022】

以上のように、樹脂は水溶液または分散液として配合されるが、樹脂の配合は複数の液を順次または同時に添加することにより行ってもよく、複数種の樹脂を含む液を添加することにより行ってもよい。複数種の樹脂を、その水溶性に応じ、分散または溶解した状態で含む液を用いてよい。

【0023】

以下、図1を参照して押出機内でのE V O Hの溶融および混練についてさらに具体的に説明する。図1には、本発明の一実施形態の説明を容易にするために、2軸押出機のシリンダとその内部に配置されるスクリューとを並べて示す。まず、2軸押出機の原料供給部1から含水状態のE V O Hを供給する。含水状態で加熱されて溶融ないし半溶融状態となったE V O Hは、フルフライツクリュー部7 aによって前方（図示右方向）へと送られ、脱液部2において過剰の水分が絞られる。次いで、E V O Hは、逆フライツクリュー部8 aで混合されてから、フルフライツクリュー部7 bに送られ、ベント口3から水蒸気が放出されて樹

- ・脂の含水率がさらに調整される。

【0024】

引き続いて、EVOHは、逆フライトスクリュー部8bに送られ、微量成分添加部4から供給された添加剤（例えばカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種）と溶融混練される。脱液されてはいるが、添加剤と混練されるEVOHは依然として含水状態にある。

【0025】

さらに、含水かつ溶融状態にあるEVOHは、フルフライトスクリュー部7cを経て逆フライトスクリュー部8cに送られ、樹脂添加部5から水溶液または分散液として供給される樹脂と溶融混練される。なお、EVOHの温度は、さらに後段の最終のフルフライトスクリュー部7dに配置された温度センサー6により測定した温度に基づいて制御される。

【0026】

樹脂水溶液または分散液（以下、単に「樹脂添加液」と略称する）は、必要に応じて行われる押出機内における洗浄の後に、EVOHに添加することが好ましい。また、樹脂添加液は、カルボン酸などその他の添加剤よりも後に添加すると、添加剤の量の制御が容易となる。樹脂添加液に含まれる樹脂が上記添加剤と錯体を形成するものである場合、樹脂添加液を先に添加すると、上記添加剤の量の制御が困難となることがある。

【0027】

EVOHとしては、エチレン-ビニルエステル共重合体をケン化して得たものを用いればよい。エチレン含有量は、通常3～70モル%が好適であるが、ガスバリア性と溶融成形性に優れた成形物を得るという観点からは、エチレン含有量は、10～60モル%、さらに20～55モル%、特に25～55モル%が好ましい。EVOHにおけるビニルエステル成分のケン化度は、通常80～100モル%が好適であるが、ガスバリア性に優れた成形物を得るという観点からは、95モル%以上、特に99モル%以上が好ましい。

【0028】

- 一方、エチレン含有量3～20モル%のEVOHは、水溶性を付与したEVOHとして好適に用いられる。このEVOHを含む水溶液はバリア性、塗膜成形性に優れ、コート材料として用いることができる。また、ケン化度80～95モル%のEVOHは、溶融成形性を改善するために好適に用いられる。このEVOHは単独で用いてもよいが、ケン化度が99モル%を超えるEVOHとブレンドして用いることもできる。

【0029】

エチレン含有量が3～20モル%のEVOHおよびケン化度80～95モル%のEVOHは、いずれも、単にEVOHのメタノール溶液を凝固浴にストランド状に押し出したのでは、安定した形状のペレットを得ることが困難である。しかし、本発明を適用すれば、上記EVOHについても、ペレットを安定して製造し、かつEVOHに添加する配合する樹脂を均一化できる。

【0030】

なお、EVOHのエチレン含有量が3モル%未満では溶融成形性が悪く、耐水性、耐熱水性、高温度下でのガスバリア性が低下するおそれがある。一方、70モル%を超える場合は、バリア性や印刷適性などが不足する場合がある。また、ケン化度が80モル%未満では、バリア性、耐着色性、耐湿性が十分に得られない。

【0031】

押出機に投入するEVOHの含水率は、0.5重量%以上であればよいが、5重量%以上、さらに7重量%以上が好ましい。乾燥状態のEVOHの融点よりも低い温度でEVOHを溶融できるからである。こうして、押出機内におけるEVOHの熱劣化を抑制できる。

【0032】

一方、押出機に投入するEVOHの含水率は、70重量%以下、さらに60重量%以下、特に50重量%以下が好ましい。含水率が70重量%を超えると、EVOH組成物において、樹脂と樹脂に含有される水とが相分離を起こしやすくなる。水が相分離を起こすと、樹脂表面が濡れ状態となって摩擦が大きくなるため、押出機ホッパー内でブリッジが発生しやすくなり、ペレットの生産性に悪影響

を及ぼすおそれがある。

【0033】

押出機に投入する前にEVOHの含水率を調整する方法としては、特に限定されない。含水率を上げるためには、樹脂に水をスプレーする方法、樹脂を水中に浸漬させる方法、樹脂を水蒸気と接触させる方法などを採用すればよい。一方、含水率を下げるためには、各種の乾燥方法を用いればよく、例えば、流動式熱風乾燥機、静置式熱風乾燥機を用いて乾燥する方法を採用すればよい。ただし、乾燥斑を低減するという観点からは流動式熱風乾燥機を使用することが好ましい。なお、熱劣化を抑制するために、乾燥温度は120℃以下が好適である。

【0034】

押出機に投入するEVOHの形状は特に制限されない。凝固浴中に析出させたストランドをカットして得られるペレットが好適であるが、EVOHのペーストが不定形に凝固したクラム状析出物などを用いてもよい。EVOHのペーストを直接押出機に投入しても構わない。

【0035】

押出機内における洗浄により、EVOHからケン化触媒残渣を除去することもできる。具体的には、押出機の少なくとも1箇所から洗浄液を注入して、EVOHを洗浄し、注入部よりも下流側の少なくとも1箇所から洗浄液を排出すればよい。従来は、樹脂ペレットを固体状態のまま洗浄容器に入れて洗浄液と接触させることにより、ペレット内部からの拡散に頼ってケン化触媒残渣を抽出していた。しかし、押出機内において同時に洗浄を行うと、効率良くかつ省スペースで洗浄できる。

【0036】

押出機に供給するEVOHに含まれるケン化触媒残渣は、典型的には、アルカリ金属イオンである。そして、このアルカリ金属イオンの含有量が金属換算で0.1～5重量%の範囲である場合に、押出機内における上記洗浄方法を適用すると大きな効果が得られる。含有量が0.1重量%未満では、従来の洗浄方法を適用した場合と大差なく、逆に5重量%を超えると、十分な洗浄を行うためにはスクリュー長さ（L）／スクリュー径（D）の大きい押出機が必要となってコス

トアップとなる。上記含有量は、0.2重量%以上、特に0.5重量%以上が好適であり、さらに、4重量%以下、特に3重量%以下が好適である。

【0037】

なお、洗浄後のEVOHに含まれるアルカリ金属イオンは、金属換算で0.05重量%以下、さらに0.04重量%以下、特に0.03重量%以下が好適である。0.05重量%を超えてアルカリイオン金属イオンが残留すると、EVOHの熱安定性が劣化することがある。

【0038】

この場合に使用される洗浄液は、ケン化触媒残渣を除去できるものであれば特に限定されず、例えば水を用いることもできるが、25℃におけるpKaが3.5以上の酸の水溶液が好適である。上記pKaが3.5未満の酸の水溶液を用いると、EVOHの耐着色性や層間接着性が十分に得られない場合がある。pKaが3.5以上の酸としては、カルボン酸、特に酢酸が好適である。酢酸水溶液における酢酸濃度は、0.01～10g/リットル、特に0.1～2g/リットルが好ましい。また、洗浄液の注入量は、EVOH 1kgあたり0.1～100リットル程度が好適である。

【0039】

洗浄液の注入方法は、押出機に注入できれば特に限定されず、例えばプランジャーポンプなどを用いて圧入すればよい。洗浄液の排出方法は、注入部よりも下流側において押出機から液体を排出できれば特に限定されず、例えば脱水スリットや脱水孔を用いればよい。なお、複数の注入部、複数の排出部を配置しても構わない。

【0040】

また、本発明では、上記のように、EVOHの洗浄を行った後で、あるいは洗浄を行わずに、含水状態のEVOHを脱水または脱気してもよい。具体的には、押出機の少なくとも1箇所から水（液体または気体（水蒸気））を排出するとよい。水の排出は、特に限定されないが、例えば、押出機のシリンダーに配置された脱水スリット、脱水孔またはベント口を用いて行えばよい。

【0041】

ただし、水の排出には、脱水スリットまたは脱水孔の採用が好ましい。液体、気体のいずれであっても排出可能であって、含水率が高い樹脂から効率的に水分を除去できるからである。これに対し、ベントロ（減圧下に水蒸気を除去する真空ベント、常圧下に水蒸気を除去するオープンベント）は、一般に水蒸気しか排出できない。また、ベントロに付着した樹脂が劣化して押出機内に混入する可能性にも配慮する必要がある。なお、脱水孔からは溶融樹脂がはみ出ることがあるため、かかる観点からは脱水スリットがより好適である。脱水スリットとしては、ウェッジワイヤー式脱水スリット、スクリーンメッシュ式脱水スリットなどが挙げられる。

【0042】

上記に例示した脱水手段は、単独で用いてもよいが、同一種類のものを複数用いてもよく、あるいは異なる種類のものを組み合わせて用いてもよい。例えば、含水率の多い樹脂から脱水スリットを用いて水分をある程度除去してから、その下流側でベントロからさらに水分を除去すると合理的に脱水できる。

【0043】

こうして、必要に応じて洗浄、脱水および／または脱氣の各工程を行った後、押出機内において、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる添加剤を、単独で添加してもよいことは勿論であるが、実施態様に応じて選択した複数種を添加することにより、EVOHの各種性能を改善するとよい。

【0044】

EVOHにカルボン酸を添加すると、熱安定性を改善できる。カルボン酸としては、25℃におけるpKaが3.5以上であるものが好適である。上記pKaが3.5未満のカルボン酸を添加すると、EVOH樹脂組成物のpHの制御が困難となって、耐着色性や層間接着性が十分に得られない場合がある。カルボン酸としては、シウ酸、コハク酸、安息香酸、クエン酸、酢酸、乳酸などが例示できるが、コストなどを考慮すると、酢酸または乳酸が好ましい。

【0045】

カルボン酸の含有量は、乾燥したEVOH樹脂組成物ペレットにおいて、10

～5000 ppmが好ましい。カルボン酸の含有量が10 ppm未満であると、溶融成形時の耐着色性が十分に得られないことがあり、逆に5000 ppmを超えると、層間接着性が不十分となるおそれがある。カルボン酸の含有量の下限は好適には30 ppm以上、さらに好適には50 ppm以上である。一方、カルボン酸の含有量の上限は好適には1000 ppm以下であり、さらに好適には500 ppm以下である。

【0046】

EVOHにリン酸化合物を添加すると、熱安定性を改善できる。乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のリン酸化合物の含有量は、リン酸根換算で1～1000 ppmが好ましい。リン酸化合物を適切な範囲で添加することにより、成形体の着色やゲル・ブツの発生を抑制することが可能となる。リン酸化合物の添加による上記改善効果は、EVOH樹脂組成物ペレットを用いたロングラン成形時および成形物の回収時に特に顕著となる。リン酸化合物としては、リン酸、亜リン酸などの各種の酸やその塩などが例示できるが、これらに限定されない。リン酸塩は、第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていてもよく、そのカチオン種も特に限定されるないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でも、リン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムとしてリン酸化合物を添加することが好ましい。

【0047】

乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のリン酸化合物の含有量は、リン酸根換算で表示して、10 ppm以上、特に30 ppm以上がより好ましく、さらに500 ppm以下、特に300 ppm以下がより好ましい。かかる範囲のリン酸化合物を含有させると、より着色が少なく、よりゲル化しにくいペレットを得ることができる。なお、リン酸化合物の含有量が1 ppm未満であると、溶融成形時の着色抑制効果が十分に得られないことがある。特に、熱履歴を重ねるときにその傾向が顕著となるために、ペレットを成形して得られた成形体が、回収性に乏しいものとなる場合がある。一方、リン酸化合物の含有量が1000 ppmを超えると成形体のゲル・ブツが発生しやすくなる。

【0048】

EVOHにホウ素化合物を添加すると、EVOHの熱安定性や機械的性質向上させることができる。これは、EVOHとホウ素化合物との間にキレート化合物が生成するためであると考えられる。ホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類などが挙げられるが、これらに限定されない。ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしては、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これら化合物の中では、オルトホウ酸（以下、単に「ホウ酸」と称する）が好適である。

【0049】

乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のホウ素化合物の含有量は、ホウ素換算で10～2000 ppm、さらに50～1000 ppmが好ましい。10 ppm未満ではホウ素化合物を添加することによる熱安定性の改善効果が十分に得られないことがあり、2000 ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となるおそれがある。

【0050】

EVOHにアルカリ金属塩を添加すると、層間接着性や相容性を効果的に改善できる。乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のアルカリ金属塩の含有量は、アルカリ金属元素換算で5～5000 ppm、さらに20～1000 ppm、特に30～750 ppmが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、磷酸塩、金属錯体などが挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウム、磷酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩などが挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウムが好適である。

【0051】

EVOHにアルカリ土類金属塩を添加すると、耐着色性の改善効果が若干低下

- するものの、ペレットの溶融成形時において、熱劣化した樹脂の成形機のダイへの付着量を低減することが可能となる。アルカリ土類金属塩としては、特に限定されないが、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ベリリウム塩などが挙げられ、マグネシウム塩およびカルシウム塩が好適である。アルカリ土類金属塩のアニオン種は、特に限定されないが、酢酸アニオンやリン酸アニオンが好適である。

【0052】

乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のアルカリ土類金属塩の含有量は、同金属換算で10～1000ppm、さらに20～500ppmが好適である。アルカリ土類金属の含有量が10ppm未満の場合はロングラン性の改善効果が不十分となることがあり、1000ppmを超えると樹脂溶融時の着色を十分に抑制できないことがある。

【0053】

押出機内において、カルボン酸など上記添加剤を配合すると、これらの添加剤を均一に混練できる。こうして、溶融成形時の押出機のモータートルクおよびそのトルク変動が小さい方法により、押出安定性、耐着色性およびロングラン性に優れ、ゲル・ブツの発生およびダイ付着量が少ないEVOH樹脂組成物ペレットを得ることができる。また、上記の添加剤は、EVOHが含水かつ溶融状態となっている位置へと供給すると、上記効果が十分に得られる。また、押出機の混練部に供給すると、添加剤がより均一に配合されやすくなる。

【0054】

カルボン酸など上記添加剤の添加方法は特に限定されない。押出機内に乾燥粉末として添加する方法、溶媒を含浸させたペースト状で添加する方法、液体に懸濁させた状態で添加する方法、溶媒に溶解させて溶液として添加する方法などが例示されるが、添加量の制御や、EVOH中に添加剤を均質に分散させる観点からは、添加剤を溶媒に溶解させた溶液として添加する方法が特に好ましい。この場合、溶媒は特に限定されないが、添加剤の溶解性、コスト的なメリット、取り扱いの容易性、作業環境の安全性などを考慮すると、水が好適である。また、上記添加剤は、押出機の1箇所から添加してもよいが、2箇所以上から添加しても

- 構わない。溶液の注入方法は、洗浄液と同様、特に限定されない。この点は、樹脂添加液についても同様である。

【0055】

EVOHに対して、上記カルボン酸などの添加剤を溶液として添加する際には、EVOHの乾燥重量100重量部に対して、溶液の添加量の下限は1重量部以上、さらに3重量部以上、特に5重量部以上が好ましい。また、溶液の添加量の上限は、EVOHの乾燥重量100重量部に対して、50重量部以下、さらに30重量部以下、特に20重量部以下が好ましい。溶液の添加量を1重量部未満とすると、一般に、溶液の濃度が高くなつて添加剤の分散性の改善効果が十分に得られないことがある。一方、溶液の添加量を50重量部よりも大きくすると、EVOHの含水率の制御が困難となることがあり、押出機内で樹脂と樹脂に含有される水とが相分離しやすくなる。

【0056】

従来からEVOHを処理溶液に浸漬させる処理方法は知られていたが、このような方法では、EVOHのクラム状析出物などについては良好な品質の製品を得ることが困難であった。しかし、押出機内で配合すると、かかる形態のEVOHについてもカルボン酸などの添加剤を均質に添加することが可能となり、安定した品質のEVOH樹脂組成物ペレットを得ることができる。

【0057】

押出機内における樹脂温度は、70～170℃であることが好ましい。樹脂温度が70℃未満の場合は、EVOHが完全に溶融しないおそれがある。樹脂温度は、80℃以上、特に90℃以上が好適である。一方、樹脂温度が170℃を超えると、EVOHが熱劣化を受けやすくなる。さらに、樹脂温度が170℃を超えると水分の蒸発が激しくなるため、好適な分散液濃度または水溶液濃度でEVOHと混合することが困難となる。かかる観点から、樹脂温度は、150℃以下、さらに130℃以下が好適である。樹脂温度の調整方法は、特に限定されないが、押出機内シリンダの温度を適切に設定する方法が好ましい。

【0058】

なお、樹脂温度は、押出機シリンダに設置した温度センサーにより測定した温

度を適用して判断すればよい。温度センサーの設置場所は、押出機先端部吐出口近傍が適当である。

【0059】

押出機吐出直後のEVOH樹脂組成物の含水率は5～40重量%、特に5～35重量%が好ましい。押出機吐出直後のEVOH樹脂組成物の含水率が40重量%を超えると、樹脂と樹脂に含有される水とが相分離を起こしやすくなる。相分離が生じると押出機吐出後のストランドが発泡しやすくなる。一方、押出機吐出直後のEVOH組成物の含水率が5重量%未満であると、押出機内において加熱によるEVOHの劣化を抑制する効果が不十分となって、EVOHペレットの耐着色性が十分に得られない場合がある。含水率は、押出機に水を供給するか、押出機から水を除去するか、押出機への水の供給と押出機からの水の除去とを組み合わせることによって調整される。押出機には、洗浄液、水分散液、水溶液などとしても水が供給されるため、これらも考慮して、水の供給量および排出量を調整するとよい。

【0060】

押出機から吐出されたEVOH樹脂組成物をペレット化する方法は、特に限定されないが、樹脂組成物をダイスからストランド状に凝固浴中に押し出し、適切な長さにカットするとよい。ペレットの取り扱いを容易にするために、ダイスの口径は2～5mm ϕ （ ϕ は直径。以下同じ）が好適であり、ストランドは1～5m程度の長さでカットするとよい。

【0061】

得られたペレットは、通常、乾燥工程に供される。乾燥後のEVOH樹脂組成物ペレットの含水率は、1重量%以下、さらに0.5重量%とすることが好ましい。乾燥方法は特に限定されないが、静置乾燥法、流動乾燥法などが好適であり、幾つかの乾燥方法を組み合せた多段階の乾燥工程を適用してもよい。中でも、まず流動乾燥法で乾燥し、引き続いて静置乾燥法で乾燥する方法が好ましい。

【0062】

EVOH樹脂組成物ペレットを単に処理液に浸漬して処理すると、処理後のEVOHの含水率は、通常、40～70重量%程度にまで至る。しかし、本発明の

ように、EVOHを押出機で溶融し、この押出機内で必要な処理剤を添加することとすると、押出機吐出直後のEVOH樹脂組成物の含水率を容易に調整できる。EVOH樹脂組成物における含水率は、好ましくは5～40重量%である。このような含水率の小さいペレットを用いると、乾燥工程におけるエネルギー消費を削減することもできる。

【0063】

含水率が40重量%を超えるペレットは、乾燥温度を100℃以上にすると、ペレット同士の融着が発生することがある。この点においても、押出機内での添加物の配合は有利である。

【0064】

上記方法により得られたEVOH樹脂組成物ペレットに、重合度、エチレン含有率およびケン化度の異なるEVOHをブレンドし溶融成形することも可能である。また、このペレットに他の各種可塑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種纖維等の補強剤などを適量添加することも可能である。上記EVOH樹脂組成物ペレットは、押出機のモータートルクおよびそのトルク変動が小さく、押出安定性に優れているため、実施態様によっては滑剤の使用量を大幅に低減すること、あるいは滑剤を使用しないことを可能とする。

【0065】

EVOH以外の熱可塑性樹脂を、本発明の目的を阻害しない範囲で適量配合することも可能である。熱可塑性樹脂としては各種ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-1-ブロピレン共重合体、エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体、ポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、またはこれらを不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィンなど）、各種ナイロン（ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6/6,6共重合体など）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタールおよび変性ポリビニルアルコー

ル樹脂などが用いられる。

【0066】

得られたEVOH樹脂組成物ペレットは、溶融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維など、各種の成形体に成形される。これらの成形体は、再使用の目的で粉碎し再度成形してもよい。また、フィルム、シート、繊維などを一軸または二軸延伸することも可能である。溶融成形法としては、押出成形、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、射出成形などを適用できる。溶融温度は、共重合体の融点などにより適宜選択すればよいが、150～270℃程度が好ましい。

【0067】

上記EVOH樹脂組成物ペレットは、フィルム、シートなどとして成形し、他の層との多層構造体として実用に供してもよい。多層構造体としては、特に限定されないが、EVOH樹脂組成物をE、接着性樹脂をAd、熱可塑性樹脂をTで表わすと、E/Ad/T、T/Ad/E/Ad/Tなどが挙げられる。各層は、単層であってもよいし、多層であってもよい。

【0068】

上記多層構造体は、そのまま各種の形状へと成形してもよいが、物性を改善するために延伸処理を施してもよい。延伸処理を施すと、破断、ピンホール、延伸ムラ、デラミなどが生じない延伸フィルム、延伸シートなどとすることができます。延伸は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、一般には、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好となる。延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法などの他、深絞成形、真空成形などのうち延伸倍率の高いものを採用してもよい。二軸延伸の場合は、同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれを適用してもよい。延伸温度は、例えば80～170℃、好ましくは100～160℃である。

【0069】

延伸が終了した後、熱固定を行うとよい。熱固定は、従来から行われてきた方法により実施すればよく、例えば、延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80～170℃、好ましくは100～160℃で2～600秒間程度処理すればよい。

得られた延伸フィルムは、必要に応じ、冷却処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または溶融コート処理、製袋加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工などを行ってもよい。

【0070】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、水はすべてイオン交換水を使用した。

【0071】

(1) 含水率の測定

試料とする含水EVOH 20 gを良く乾燥した秤量瓶に取り、熱風乾燥機で120℃、24時間乾燥し、乾燥前と乾燥後のEVOHの重量変化から、下記式を用いてEVOHの含水率を求めた。

【0072】

$$\text{含水率(重量\%)} = \{ (\text{乾燥前重量} - \text{乾燥後重量}) / \text{乾燥前重量} \} \times 100$$

【0073】

(2) 添加した微量成分の定量

以下に示す方法に従って、定量を行った。なお、以下の「乾燥チップ」とは、押出機内でカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種を添加されたEVOH樹脂組成物ペレットを、流動式熱風乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥し、引き続いで静置式熱風乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥を行って得られたものである。

【0074】

(2-a) 酢酸含有量の定量

試料とする乾燥チップ20 gをイオン交換水100 mlに投入し、95℃で6時間加熱抽出した。抽出液にフェノールフタレンを指示薬として1/50規定のNaOHで中和滴定し、酢酸含有量を定量した。

【0075】

(2-b) Kイオンの定量

試料とする乾燥チップ10gを0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、Kイオンの量を定量した。カラムは、（株）横河電機製「ICS-C25」を使用し、溶離液は5.0mMの酒石酸と1.0mMの2,6-ピリジンジカルボン酸を含む水溶液とした。なお、定量に際しては塩化カリウム水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られたKイオンの量から、乾燥チップ中のアルカリ金属塩の量およびアルカリ土類金属の量を金属換算の量で得た。

【0076】

（2-c）ホウ素化合物の定量

試料とするチップにNa₂CO₃水溶液を加え、白金るっぽで600℃で灰化させた。得られたサンプルに塩酸を加えて溶解し、ICP発光分光分析法によりホウ素化合物の含有量をホウ素換算で定量した。

【0077】

（2-d）リン酸イオンの定量

試料とする乾燥チップ10gを0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸イオンの量を定量した。カラムは、（株）横河電機製「ICS-A23」を使用し、溶離液は2.5mMの炭酸ナトリウムと1.0mMの炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。なお、定量に際してはリン酸水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られたリン酸イオンの量から、リン化合物の含有量をリン酸根換算で得た。

【0078】

（3）メルトイインデックス（MI）

ASTM-D1238に準じ、メルトイインデクサーを使用し、温度190℃、荷重2160gの条件にて測定した。

【0079】

（4）単層製膜試験

（4-a）フィルム外観

下記仕様の押出機を使用してEVOH乾燥ペレットの単層製膜を行い、フィル

ム外観を評価した。評価は製膜開始から1時間後のフィルム外観を目視にて判定した。

【0080】

(押出機の仕様)

押出機	G T - 4 0 - A (株) プラスチック工学研究所製
形式	単軸押出機 (ノンベントタイプ)
L/D	2 6
C R	3. 5
口径	4 0 mm φ
スクリュー	一条フルフライトイタイプ、表面窒化鋼
回転数	4 0 r p m
駆動機	住友重機株式会社製直流式電動機 S C R - D C 2 1 8 B
モーター容量	D C 7. 5 K W (定格 4 5 A)
ヒーター	4 分割タイプ
ダイ幅	3 0 0 mm
ダイ内樹脂温度	2 4 0 °C
引取り速度	1 0 m / 分

【0081】

(4-b) 着色

フィルム外観評価に用いた試料について、製膜開始から1時間後のフィルムを紙管に巻き取り、フィルム端面の着色を目視にて判定した。

【0082】

(実施例1)

重合度500、ケン化度98~99モル%のポリビニルアルコール(クラレ社製「PVA-105」)に水を添加して溶解し、固体分濃度20重量%の樹脂添加液(PVA水溶液)を調製した。

【0083】

エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5モル%、含水率50重量%のEVOHペレットを図1に示したと同様の構造を有する二軸押出機の原料供給部1

から投入した。脱液部（脱液スリット）2およびベント口3より排出される水分を補集したところ、排出液量は4.0L／時であった。さらに、微量成分添加部4より酢酸／ホウ酸／リン酸二水素カリウム水溶液からなる処理液を、樹脂添加部5より上記のように調製したPVA水溶液を、それぞれ添加した。

【0084】

EVOHペレットの単位時間当りの投入量は10kg／時（含有する水の重量を含む）、PVA水溶液の単位時間当りの添加量は1.25L／時、微量成分水溶液の添加量は0.25L／時とした。このときの微量成分水溶液の組成は、酢酸2.2g／L、ホウ酸30g／L、リン酸二水素カリウム0.6g／Lであった。

【0085】

二軸押出機の仕様を以下に示す（構成は図1と同様）。

形式	二軸押出機
L/D	45.5
口径	30mmφ
スクリュー	同方向完全噛合型
回転数	300 rpm
モーター容量	DC 22 KW
ヒーター	13分割タイプ
ダイスホール数	5穴(3mmφ)
押出機内樹脂温度	100℃
引取り速度	5m／分

【0086】

押出機内の樹脂温度は100℃であり、押出機吐出後のEVOH樹脂組成物ペレットの含水率は、33重量%であった。上記運転条件で得られたペレットを流动乾燥機を用いて100℃で25時間乾燥し、引き続き静置乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥した。乾燥後のEVOH樹脂組成物ペレットを分析したところ、含水率は0.3重量%、酢酸の含有量は100ppm、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で270ppm、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で20p

p m、アルカリ金属塩の含有量はカリウム換算で6 p p mであった。また、M Iは1. 5 g / 10分であった。

【0087】

得られた乾燥ペレットを用いて単層製膜を行い、製膜品の外観および着色を評価した。その結果、フィルム膜面に凝集物は認められず、外観は良好であった。また、E V O HおよびP V Aの熱劣化による着色も認められなかった。

【0088】

(実施例2)

押出機中で添加する液をP V A水溶液からE V O Hエマルジョンに変更する以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0089】

E V O Hエマルジョンは以下のようにして調製した。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単位がE V O Hに対して1. 2モル%ランダム共重合された、エチレン含有量33モル%、ケン化度99. 6モル%、重合度800のスルホン酸アニオン変性E V O Hを分散安定剤とし、エチレン含有量32モル%、ケン化度99. 5モル%、重合度1000のE V O Hを分散質とし、水を分散媒としてE V O Hエマルジョンを調製した。このエマルジョンは、平均粒子径0. 7 μ m、固体分濃度26%であった。

【0090】

乾燥後のE V O H樹脂組成物ペレットを分析したところ、含水率は0. 3重量%、酢酸の含有量は100 p p m、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で270 p p m、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で20 p p m、アルカリ金属塩の含有量はカリウム換算で6 p p mであった。また、M Iは1. 5 g / 10分であった。

【0091】

得られた乾燥ペレットを用いて単層製膜を行い、製膜品の外観および着色を評価した。その結果、フィルム膜面に凝集物は認められず、また、E V O Hの熱劣化による着色もなく、外観は極めて良好であった。

【0092】

(比較例1)

エチレン44モル%、ケン化度99.5モル%、含水率0.3重量%のEVOHペレットを実施例1と同じ押出機の原料供給部に投入し、押出機内の樹脂温度を250℃とする以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0093】

EVOHペレットの単位時間当りの投入量は10kg/時（含有する水の重量を含む）とした。実施例1と同様にして調製した固形分濃度20重量%のPVA水溶液を、樹脂添加部より、2.5L/時で供給した。また、酢酸2.2g/L、ホウ酸30g/L、リン酸二水素カリウム0.6g/Lの組成の処理液を単位時間当り添加量0.5L/時で添加した。

【0094】

押出機内樹脂温度は250℃であり、押出機吐出後の樹脂組成物は着色が激しく、また、水分の発泡により、サンプリングできなかった。

【0095】

(比較例2)

エチレン含有量44モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体の45%メタノール溶液をケン化反応器に仕込み、苛性ソーダ/メタノール溶液(80g/L)を共重合体中の酢酸ビニル成分に対し、0.4当量となるように添加し、メタノールを添加して共重合体濃度が20%になるように調整した。60℃に昇温し反応器内に窒素ガスを吹き込みながら約4時間反応させた。4時間後、酢酸で中和し反応を停止させ、エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5%のEVOHのメタノール溶液を得た。

【0096】

このEVOH溶液を円形の開口部を有する金板から水中に押し出してストランド析出させ、切断することで直径約3mm、長さ約5mmのペレットを得た。得られたペレットは遠心分離機で脱液しさらに大量の水を加え脱液する操作を繰り返した。

【0097】

こうして得られたEVOHペレット(含水率55重量%)3.5kgを、酢酸

濃度0.1g/L、リン酸二水素カリウム濃度0.04g/L、ホウ酸濃度0.7g/Lである水溶液6Lに室温で6時間浸漬した。浸漬後、脱液し、含水率55重量%のペレットを得た。さらに、このペレットを流動乾燥機に投入し、80°Cで15時間、続いて静置乾燥機を用いて100°Cで24時間乾燥を行い、含水率0.3重量%のペレットを得た。

【0098】

得られた乾燥後のペレット中の酢酸の含有量は100ppm、ホウ素化合物含有量はホウ素換算で270ppm、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で20ppm、アルカリ金属塩の含有量はカリウムが金属換算で10ppmであった。MIは1.5g/10分であった。

【0099】

このペレット100重量部に、実施例1で使用したPVA（クラレ社製「PVA-105」；粉体）を5重量部添加し、タンブラー（NISSUI KAKO社製）を使用し、5分間よく混ぜた。次いで、得られた混合物を、図1に示したと同様の構造を有する押出機の原料供給部に10kg/時で投入し、押出機内樹脂温度を250°Cとし、微量成分添加部および樹脂添加部からは何も添加しなかった以外は実施例1と同様にして押出試験を実施した。

【0100】

吐出口での樹脂温度は250°Cであり、得られたペレットを流動乾燥機を用いて100°Cで25時間乾燥した結果、含水率は0.3重量%となった。この時、流動乾燥機内に微粉が多量に発生した。

【0101】

また得られた樹脂組成物ペレットの単層製膜を行い、製膜品の外観および着色を評価した。その結果、フィルム膜面には、凝集物が全面に認められ、外観不良であり、激しく黄変した。

【0102】

以上の結果を表1～表4にまとめて示す。

【0103】

(表1) 押出条件

樹脂種類 (配合形態/濃度)	配合樹脂		微量成分		樹脂	含水率(%)	
	樹脂種類	液 添加量 (L/hr)	配合 量 (重量%)	水溶液 添加量 (L/hr)	温度 (°C)	投入 前	吐出 直後
実施例1 PVA(水溶液/20)	1.25	5	0.25	100	50	33	
実施例2 EVOH(エボヒヨン/26)	1.25	6.5	0.25	100	50	33	
比較例1 PVA(水溶液/20)	2.5	5	0.5	250	0.3	発泡	
比較例2 PVA(粉体/-)	—	5	—	250	0.3	0.3	

・樹脂濃度は固形分濃度：重量%

・EVOH仕込量は、すべて、含有水分を含む状態で10kg／時(hr)

【0104】

(表2) 処理液組成

	酢酸 (g/L)	ホウ酸 (g/L)	リン酸化合物 (g/L)
実施例1	2.2	30	K H ₂ P O ₄ 0.6
実施例2	2.2	30	K H ₂ P O ₄ 0.6
比較例1	2.2	30	K H ₂ P O ₄ 0.6
比較例2	0.1	0.7	K H ₂ P O ₄ 0.04

【0105】

(表3) 樹脂組成物ペレット組成

	酢酸 (ppm)	ホウ酸 (ppm)	リン酸化合物 (ppm)	アルカリ金属塩 (K:ppm)
実施例 1	100	270	20	6
実施例 2	100	270	20	6
比較例 1		(発泡のため、サンプル得られず)		
比較例 2	100	270	20	10

- ・ ホウ酸濃度はホウ素換算値
- ・ リン酸化合物濃度はリン酸根換算値
- ・ アルカリ金属（K）塩濃度は金属換算値

【0106】

(表4) 評価結果（製膜品質）

	外観	着色
実施例 1	良好	良好
実施例 2	良好	良好
比較例 1		(発泡)
比較例 2	凝集物	黄変

- ・ 外観、着色の有無は目視により確認
- ・ 着色良好は着色が認められない状態

【0107】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明によれば、EVOHの熱劣化を抑制しながら添加した樹脂をより均一化したEVOH樹脂組成物を得ることができる。また

、各種添加剤を併用することにより、EVOH樹脂組成物の特性をさらに改善することもできる。

【図面の簡単な説明】

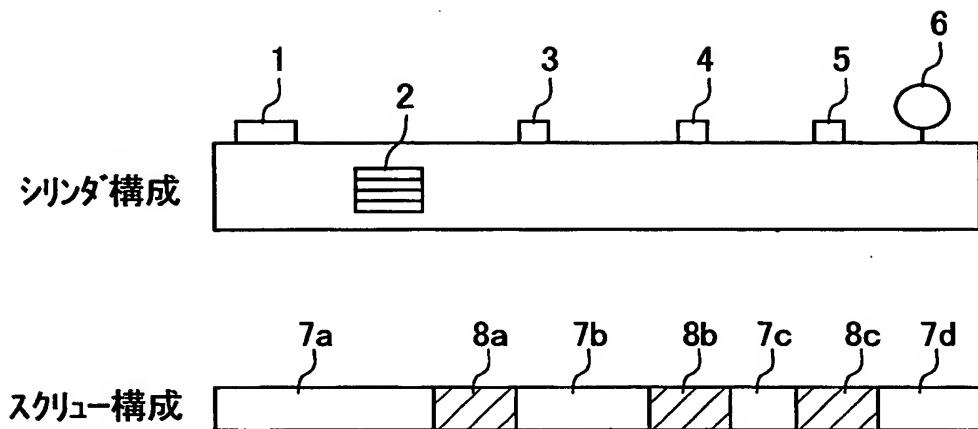
【図1】 本発明の一形態の実施に用いうる2軸押出機のシリンダとスクリューと示す側面図である。

【符号の説明】

- 1 原料供給部
- 2 脱液部
- 3 ベント口
- 4 微量成分添加部
- 5 樹脂（水溶液、水分散液）添加部
- 6 温度センサー
- 7 a、7 b、7 c、7 d フルフライツクリュー部
- 8 a、8 b、8 c 逆フライツクリュー部

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 押出機内におけるエチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）への樹脂の添加方法を改善し、EVOHの熱劣化を抑制しながらさらに良好な樹脂の分散性を得る。

【解決手段】 押出機に含水率が0.5重量%以上のEVOHを導入し、この押出機内で、含水かつ溶融状態のEVOHに対し、樹脂の水溶液または水分散液を配合して溶融混練する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地

氏 名 株式会社クラレ